

Определение соотношения оксидов лития и бора в боратах лития по измерениям рассеянного излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре

***А.Л. Финкельштейн¹, А.А. Дергин¹, А.И. Непомнящих¹, А.В. Коновалова²**

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А

²Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003 г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

*Адрес для переписки: Финкельштейн Александр Львович, E-mail: finkel@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 17 ноября 2019 г., после доработки – 22 января 2020 г.

Предложен способ определения состава безводных боратов лития, основанный на измерении интенсивности рассеянного характеристического излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре. В основу способа положен подход, описанный ранее в литературе (Van Sprang Н. А. и др., 1998; Калинин Б.Д., и др., 2011), для определения элементов с атомным номером менее 6 в борсиликатных стеклах и органических соединениях. Параметром градуировочного уравнения служит отношение (R) интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного на образце первичного излучения $Rh\alpha$ -линии анода трубки, которое в первом приближении определяется средним атомным номером рассеивающего вещества. Для безводных боратов лития (стехиометрических соединений или аморфного стекла) средний атомный номер определяется соотношением оксидов лития и бора и отношение содержаний оксидов может быть аппроксимировано зависимостью $(Li_2O/B_2O_3) = a + bR$. Параметры этого градуировочного уравнения определены по измерениям рассеянного излучения от образцов метабората, тетрабората лития, их смесей, а также чистого оксида бора. Образцы представляли собой таблетки, спрессованные из порошков со связующим веществом (синтетическим воском). Стандартное отклонение градуировочной функции для отношения содержания (Li_2O/B_2O_3) в диапазоне 0 - 0.42 составило 0.03, и соответствующая оценка погрешности определения бора, содержание которого рассчитывается из отношения содержаний (Li_2O/B_2O_3) , равна 0.6 % мас. в диапазоне содержания бора 22-31 % мас. в стехиометрических боратах лития и оксиде бора. Точность определения бора составляет приблизительно 1 % мас. и уступает точности химического анализа, однако предлагаемый способ может быть использован для быстрой оценки состава безводных боратов лития.

Ключевые слова: рентгеноспектральный анализ, бораты лития, рассеянное излучение.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 1, pp. 15-20

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.1.005

Lithium and boron oxides ratio determination in lithium borates using the X-ray tube scattered radiation measurements with X-ray fluorescence spectrometer

***A.L. Finkelshtein¹, A.A. Dergin¹, A.I. Nepomnyashikh¹, A.V. Konvalova²**

¹Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A, Favorsky St, Irkutsk, 664033, Russian Federation

²Irkutsk State University, 1, Karl Marx St, Irkutsk, 664033, Russian Federation

Corresponding author: Alexandr L. Finkelshtein, E-mail: finkel@igc.irk.ru

Submitted 17 November 2019, received in revision form 22 January 2020

A method for determining the composition of anhydrous lithium borates, based on measuring the scattered characteristic radiation of an X-ray tube using the X-ray fluorescence spectrometer, is proposed. The method is based on the approach previously described in the literature (Van Sprang H. A., e. a., 1998; Kalinin B.D. e. a., 2011) for determining the elements with atomic number less than 6 in borosilicate glasses and organic compounds. As a calibration parameter, the ratio (R) of coherent (Rayleigh) to incoherent (Compton) X-ray intensities of RhK α tube anode line primary scattering radiation is used, which, to a first approximation, is determined by the average atomic number of the substance. For the anhydrous lithium borates (stoichiometric compounds or amorphous glass), the average atomic number is determined by the ratio of lithium and boron oxides which can be approximated by the following dependence: $(\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3) = a + bR$. The parameters of this calibration equation are determined from the measurements of scattered radiation by lithium metaborate, lithium tetraborate, their mixtures, as well as pure boron oxide. The powdered samples are pressed with a synthetic wax as a binder. The calibration function is constructed using the stoichiometric lithium borates and boron oxide in the 0 - 0.42 range of the $(\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3)$ ratio and is characterized by the standard deviation equal to 0.03. The boron content in the anhydrous lithium borates is calculated from the $(\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3)$ ratio. The standard deviation of boron content in the range of 22-31% wt. is 0.6% wt. The accuracy of the boron determination is about 1% wt. and slightly worse than the accuracy of the chemical analysis, but the proposed method can be used for a quick evaluation of the anhydrous lithium borates composition.

Keywords: X-ray spectrometry, lithium borates, scattered radiation.

ВВЕДЕНИЕ

Бораты лития, в частности тетраборат и триборат лития, легированные редкоземельными металлами, применяются в качестве сцинтилляторов для детектирования гамма-излучения [1], а также тепловых нейтронов [2]. Специальный интерес для применения в качестве сцинтилляторов представляют аморфные стёкла, приготовленные на основе поликристаллических порошков тетра- и трибората лития. Технология изготовления таких стёкол относительно проста и позволяет создавать детекторы различных форм и размеров. Сравнительно высокое содержание бора, изотоп которого ^{10}B имеет достаточно большое сечение захвата тепловых нейтронов, позволяет использовать эти бораты в качестве детекторов тепловых нейтронов [2].

Для определения бора в боратных стеклах наряду с методом «мокрой» химии [3-6], с титриметрическим или фотометрическим окончанием, применяют методы оптической и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС и ИСП МС), нейтронно-активационный анализ, и другие, краткий обзор которых содержится, например, в работе [6]. Для идентификации коммерческих флюсов и поликристаллических порошков боратов лития, используемых при гомогенизации сплавлением оксидных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа (**РФА**) или для анализа методами ИСП АЭС или ИСП МС, применяют метод рентгеновской порошковой дифрактометрии [7]. Однако рентгеновская дифрактометрия не подходит для аморфных боратных стекол. Применение метода РФА для определения легких элементов с атомным номером (Z) менее 6 (C) затруднительно из-за крайне низкого выхода флуоресценции (менее 0.003) и высоких величин коэффициентов ослабления (несколько тысяч $\text{см}^2/\text{г}$) и, вследствие этого, сильного влияния элементов матрицы и качества поверхности образцов на аналитический сигнал. Начиная с конца 80-х годов прошлого столетия, благодаря развитию технологии получения многослойных

монохроматоров для анализа характеристического рентгеновского излучения бора, появляются публикации, посвященные рентгенофлуоресцентному определению бора в различных боросиликатных стеклах [8-11]. Рентгеновский спектрометр для измерения флуоресценции бора, кроме специального монохроматора, должен обеспечивать высокий вакуум в измерительной камере и иметь специальное тонкое окно газонаполненного детектора. Распространенные серийные спектрометры в редких случаях оснащены специальными элементами аппаратуры для определения такого элемента, как бор. С возрастанием энергии рентгеновского излучения (более 15 кэВ) вклад комптоновского рассеяния в ослабление излучения становится сопоставимым с поглощением в результате фотоэффекта для легких элементов ($Z < 6$). Были предложены способы определения легких элементов, основанные на измерении рассеянного первичного характеристического излучения элемента анода рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре [10]. Продемонстрирована возможность определения Н, С и О в жидких органических матрицах (пропанол, глицерол и др.) по измерениям рассеянного излучения K α -линии Y (14.9 кэВ) [12], возможность идентификации веществ, состоящих из легких элементов (фторопласт, полиэтилен, полистирол, глюкоза, и ряд др.) по измерениям рассеянного излучения рентгеновской трубки (CuK α , 8.4 кэВ) [13]. Сравнение результатов определения бора по измерению VK α -линии и по измерению рассеянного излучения трубки показало удовлетворительное согласие между ними для некоторых составов борфосфорсиликатного стекла [9].

На основании данных работ [9, 10] не удается сделать вывод о возможности определения бора в боратных флюсах по измерению рассеянного излучения анода трубки. Погрешность определения оксида бора достигала 10 % отн. [9] и такая точность не достаточна для идентификации некоторых стехиометрических боратов лития, в частности тетра-

бората или трибората лития. В настоящей работе предложен способ контроля состава аморфного стекла бората лития, основанный на измерении отношения интенсивности когерентного (рэлеевского) и некогерентного (комптоновского) рассеяния на образце первичного излучения RhK α -линии рентгеновской трубки рентгенофлуоресцентного спектрометра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и условия измерения

Измерения были выполнены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS). Спектрометр оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом. Для регистрации рассеянного рентгеновского излучения RhK α -линии анода использовали кристалл-монокроматор фтористого лития (LiF200), коллиматор Соллера с расходимостью 0.23° и сцинтилляционный детектор. На рис. 1 приведен пример спектра рассеянного на образце тетрабората лития излучения рентгеновской трубки при напряжении на трубке 50 кВ и токе 60 мА в области энергии RhK α -линии анода. Видны пики когерентного и некогерентного рассеяния RhK α - и RhK β -линии. Пунктирной линией на рис. 1 обозначена аппроксимация фона параболой. Расстояние между пиками линий когерентного и некогерентного рассеяния RhK α -линии по шкале энергии $\Delta E = 1.01$ кэВ или по шкале длин волн $\Delta \lambda = 0.0324$ Å, определяется соотношением $\Delta \lambda$ (Å) = 0.0243(1 - cos ϑ) [14], и находится в соответствии с конструкцией спектрометра: угол падения излучения на пробу $\varphi = 63^\circ$, угол отбора $\psi = 45^\circ$ и соответствующий угол рассеяния $\vartheta = 108^\circ$.

Экспозиция измерения 20 с в положении пика RhK α -линии обеспечивает статистическую погрешность счета менее 0.1 % отн.

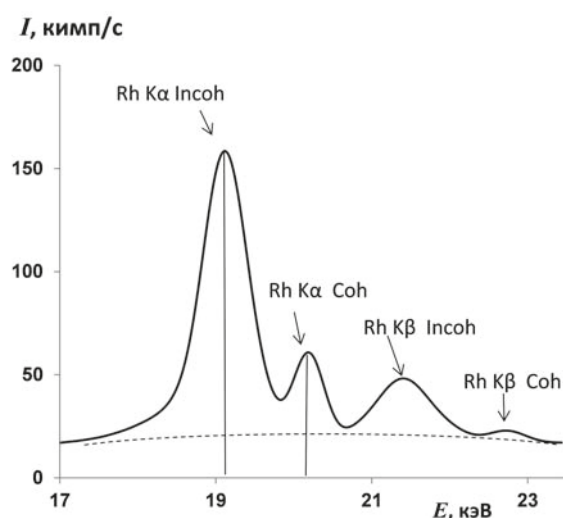


Рис. 1. Спектр рассеянного на образце тетрабората лития излучения RhK α -линии анода рентгеновской трубки.

Fig. 1. X-ray tube scattered radiation spectrum of RhK α line on the lithium tetraborate sample.

Подготовка образцов

Для изучения влияния состава боратов лития на интенсивность спектра рассеянного первичного излучения были выбраны образцы коммерческих флюсов, различных производителей: тетраборат лития Li₂B₄O₇ и метаборат лития LiBO₂·2H₂O (Новосибирский «Завод редких металлов»); тетраборат лития (Fluxana, Германия); метаборат лития (Acros organic, США), смеси – (50 % мас. LiBO₂ и 50 % мас. Li₂B₄O₇) и (33 % мас. LiBO₂ и 67 % мас. Li₂B₄O₇) (Claisse, Канада), оксид бора B₂O₃ («Красный химик», С. Петербург), а также синтезированные образцы трибората лития LiB₃O₅. Образцы Новосибирского завода были прокалены при температуре 600 °С для удаления гигроскопической и конституционной воды. Потери массы при прокаливании при 600 °С всех образцов были менее 0.6 % мас. Образцы смесей компании Claisse, имеющие размер частиц более 100 мкм, стеклообразный оксид бора и синтезированный триборат лития были истерты в дисковой мельнице. Размер частиц всех порошков для последующего прессования в таблетки был менее 100 мкм.

4 г образца были смешаны с 0.4 г связующего вещества (Hoechstst Wax) и спрессованы гидравлическим прессом в таблетки диаметром 25 мм при усилии прессования 12 т. Толщина приготовленных таким образом образцов составляет приблизительно 0.5 см и не обеспечивает насыщенный слой для излучения RhK α -линии. Величина коэффициента ослабления излучения RhK α -линии для боратов лития менее 0.7 см²/г, плотность боратов лития приблизительно 2.2-2.5 г/см³, и для обеспечения насыщенного слоя требуется аналитическая навеска более 12 г, которая велика для проведения нескольких определений при изучении процесса синтеза тетрабората или трибората лития. Ограничение навески образца 4 г обусловлено требованиями технического задания на разработку методики анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможности определения состава боратов лития были выполнены численные оценки отношения интенсивности когерентного (I_{coh}) и некогерентного рассеяния (I_{inc}). Отношение интенсивностей в первом приближении пропорционально отношению дифференциального по углам поперечного сечения рэлеевского рассеяния для атома ($d\sigma_{Ray}$) и комптоновского рассеяния ($d\sigma_{Comp}$):

$$\frac{I_{coh}}{I_{inc}} = \frac{d\sigma_{Ray} F^2(x, Z)}{d\sigma_{Comp} S(x, Z)}, \quad (1)$$

где $F(x, Z)$ – атомный форм-фактор и $S(x, Z)$ – функция некогерентного рассеяния, параметр $x = \sin \vartheta / \lambda$, где ϑ – угол рассеяния и λ – длина волны рассеиваемого первичного излучения. Подборка формул для сечений рассеяния и подробные таблицы форм-факторов и функции некогерентного рассе-

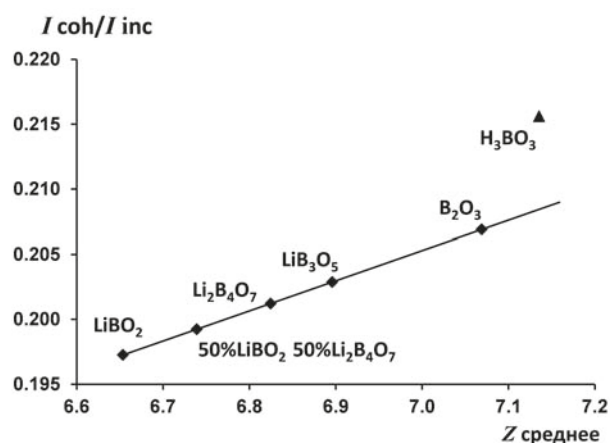


Рис. 2. Расчетная корреляционная зависимость между отношением интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения и средним атомным номером вещества.

Fig. 2. Calculated correlation between the ratio of the intensity of coherent and incoherent scattered radiation and the average atomic number of the substance.

яния приведены в работе [15]. В рассматриваемой области энергии рентгеновского излучения функция $F(x, Z)$ приблизительно пропорциональна Z^2 , $S(x, Z)$ пропорциональна Z , и отношение интенсивностей I_{coh}/I_{inc} пропорционально среднему атомному номеру образца вещества $Z_{cp} = \sum C_i Z_i$, где C_i – массовые содержания элементов в образце.

На рис. 2 приведена корреляционная зависимость между отношением I_{coh}/I_{inc} и средним атомным номером вещества для серии стехиометрических соединений боратов лития, оксида бора (B_2O_3) и борной кислоты (H_3BO_3), рассчитанная на основе выражений для сечений рассеяния и таблиц форм-факторов для Li, B и O, выбранных из работы [15]. Видно, что эта зависимость для стехиометрических соединений боратов лития и оксида бора хорошо аппроксимируется прямой линией (квадрат коэффициента корреляции $R^2 > 0.999$). Расчетное значение для борной кислоты, содержащей молекулы воды, лежит в стороне от общего линейного тренда и поэтому борная кислота не может быть использована в качестве образца сравнения для определения среднего атомного номера боратов лития.

Поскольку химическая формула для безводных боратов лития (стехиометрические соединения и аморфные стекла) может быть представлена в виде $(Li_2O)_n(B_2O_3)_m$, где n и m – количество молекул оксидов, состав боратов лития определяется только одним параметром, например, отношением содержания оксидов (Li_2O/B_2O_3). На рис. 3 приведена расчетная зависимость между отношением интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения и отношением содержания оксидов лития и бора (Li_2O/B_2O_3) для тех же веществ, что и на рис. 2. Отношения

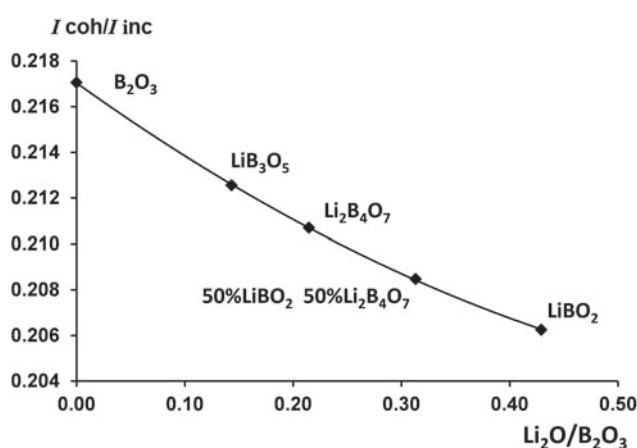


Рис. 3. Расчетная зависимость между отношением интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения и отношением содержания оксидов лития и бора (Li_2O/B_2O_3).

Fig. 3. Calculated dependence between the ratio of the intensity of coherent and incoherent scattered radiation and the ratio of the content of lithium and boron oxides (Li_2O/B_2O_3).

интенсивностей (I_{coh}/I_{inc}) рассчитаны с учетом поглощения излучения в образцах:

$$\frac{I_{coh}}{I_{inc}} = \frac{d\sigma_{Ray} F^2(x, Z)}{d\sigma_{Comp} S(x, Z)} \cdot K_{abs}; \quad K_{abs} = \frac{[(1 - \exp(-\mu \rho d)) / \rho]_{coh}}{[(1 - \exp(-\mu \rho d)) / \mu]_{inc}}, \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества образцов (2.4 г/см³), d – толщина таблетки образцов (0.5 см), μ – массовый коэффициент ослабления для когерентно и некогерентно рассеянного излучения. Для когерентно рассеянного излучения μ варьирует в диапазоне 0.66–0.7 см²/г, для некогерентно рассеянного излучения – 0.74–0.79 см²/г. Фактор K_{abs} варьирует в диапазоне от 1.046 до 1.049 в ряду соединений боратов лития и оксида бора и практически не оказывает влияния на характер поведения зависимости, представленной на рис. 3. Расчетная зависимость отличается от линейной и имеет небольшую кривизну и аппроксимируется полиномом второй степени ($R^2 > 0.999$). Из данных, на основе которых построена зависимость, приведенная на рис. 3, следует, что для уверенной идентификации стехиометрических соединений точность измерения отношения I_{coh}/I_{inc} должна быть лучше, чем 0.001 (или 0.5 % отн.) и такой уровень точности измерения этого отношения обеспечивается достаточно высокой скоростью счета импульсов на пике линий рассеянного излучения (рис. 1). Однако имеются и другие составляющие погрешности, обусловленные главным образом подготовкой порошковых проб.

На рис. 4 приведен градуировочный график зависимости измеренного отношения интенсивностей I_{coh}/I_{inc} от отношения содержания оксидов (Li_2O/B_2O_3) для серии образцов стехиометрических боратов лития. Вертикальные планки погрешностей соответствуют размаху значений I_{coh}/I_{inc} для двух

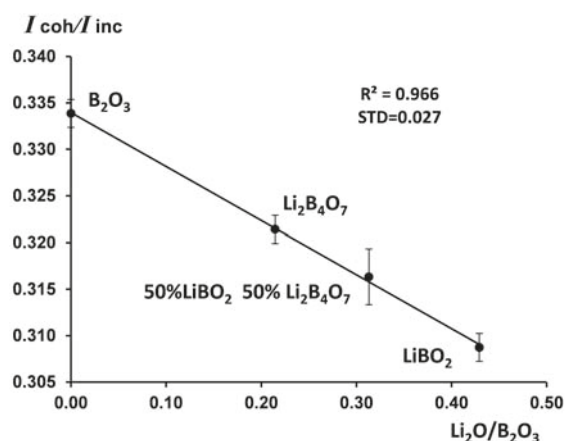


Рис. 4. Градуировочный график зависимости измеренного отношения интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения $\text{RhK}\alpha$ -линии анода трубки от отношения содержания оксидов ($\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) для образцов боратов лития.

Fig. 4. Calibration graph of the dependence of the measured ratio of the intensity of coherent and incoherent scattered radiation of the $\text{RhK}\alpha$ tube anode line on the ratio of the oxides content ($\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) for lithium borate samples.

или четырех приготовленных таблеток, измеренных с двух сторон. Для образцов тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и оксида бора (B_2O_3) были приготовлены по две таблетки ($n = 4$). Для образцов метабората лития (LiBO_2) и смеси (50 % мас. LiBO_2 и 50 % мас. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) были приготовлены по две таблетки флюсов двух различных производителей ($n = 8$). На рис. 4 приведены также квадрат коэффициента корреляции и остаточное стандартное отклонение (STD) уравнения линейной регрессии:

$$(\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3) = 5.68 - 16.99 \cdot (I_{\text{coh}}/I_{\text{inc}}). \quad (3)$$

Слабая кривизна зависимости, наблюдаемая для расчетных данных на рис. 3, не проявляется на рис. 4 в пределах погрешностей измерений. Содержание бора может быть рассчитано из уравнения $C_B = 0.31056/(R + 1)$, которое следует из условия равенства 1 суммы содержаний оксидов лития и бора, R определено из уравнения (3) $R = (\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3)$ и коэффициент равен содержанию

Таблица

Оценка содержания бора в двух образцах боратов лития

Table

Assessment of boron content in two samples of lithium borates

Вещество	C_B , % мас.	C_{SiB} , % мас.	Δ , % мас.
Триборат лития LiB_3O_5	27.8 ± 0.4	27.2	0.6
Смесь 67 % мас. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 33 % мас. LiBO_2	25.4 ± 0.4	24.3	1.1

бора в его оксиде. Оценка стандартного отклонения для случая определения бора по выражению (3), рассчитанная для образцов, вошедших в калибровочную выборку, составляет величину 0.6 % мас.

В таблице приведены оценки содержания бора C_B для двух образцов – синтезированного трибората лития LiB_3O_5 и коммерческого флюса (67 % мас. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 33 % мас. LiBO_2 , Claisse) в сравнении с содержанием, рассчитанным из стехиометрии химических соединений C_{SiB} . После знака (\pm) в таблице приведена оценка стандартного отклонения повторяемости, рассчитанного по результатам определения двух образцов, измеренных дважды. Приведена также величина разности $\Delta = C_B - C_{\text{SiB}}$. Оценка относительного стандартного отклонения повторяемости ($\text{RSD} = 1.6\%$) сопоставима с оценками повторяемости титриметрического метода анализа ($\text{RSD} = 1.5\%$) и меньше повторяемости метода ИСП АЭС ($\text{RSD} = 6\%$), приведенных в работе [6] при определении бора на уровне содержания 5-6 % мас. в боросиликатных стеклах. Систематическое расхождение (Δ) несколько больше расхождений между титриметрическим и ИСП АЭС методами анализа (0.1-0.6 % мас.), приведенными в работе [6].

ВЫВОДЫ

Предложен способ контроля состава безводных боратов лития, основанный на измерении интенсивности рассеянного характеристического излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Подготовка образцов для рентгеноспектрального анализа не требует кислотного разложения, и заключается в прессовании порошковой пробы со связующим. Стандартное отклонение определения отношения содержания ($\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) в диапазоне 0 - 0.42 составляет 0.03, и соответствующая оценка погрешности определения бора равна 0.6 % мас. в диапазоне содержания бора 22-31 % мас. в стехиометрических боратах лития и оксиде бора. Точность определения бора составляет приблизительно 1 % мас. и уступает точности химического анализа, однако она меньше различия между содержаниями бора в стехиометрических соединениях боратов лития, и предлагаемый способ обеспечивает быструю идентификацию этих поликристаллических или аморфных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.25.3.2. «Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами» (0350-2019-0002) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

ACKNOWLEDGEMENT

The study was conducted as part of the implementation of the state assignment for Project IX.25.3.2. "Crystalline and amorphous functional materials with predictable properties" (0350-2019-0002), using the equipment of joint use centers - Isotope-Geochemical Research Center of IGC SB RAS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещагина Н.Ю., Данилкин М.И., Спасский Д.А. Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития. Москва: Российская академия наук, 2017. 6 с.
2. Auxier, John David II. The Development of Lithium Tetraborate Compounds for Thermal Neutron Detection. PhD diss. University of Tennessee, 2013.
3. Glaze F.W., Finn A. N. Routine determination of boron in glass // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1936. V. 16, P. 421-429.
4. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. Москва. Наука, 1964 г. 282 с.
5. Фотометрическое определение бора по реакции с АIII-резорцином в горных породах. ИСАМ, Химические методы, Инструкция № 174-Х, ВИМС. Москва, 1980 г. 13 с.
6. Determination of boron concentration in borosilicate glass, boron carbide and graphite samples by conventional wet-chemical and nuclear analytical methods / K. Venkatesh [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 302. P. 1425–1428.
7. Loubser, M. Chemical and physical aspects of Lithium borate fusion: Degree masters of chemistry in the faculty of natural and agricultural sciences / Magdeleen Loubser; University of Pretoria. – Pretoria, 2009. – 148 p.
8. Schuster M., Muller L., Mauser K. E. Straub R. Quantitative x-ray fluorescence analysis of boron in thin films of borophosphosilicate glasses // *Thin Solid Films*. 1988. V. 157. P. 325-336.
9. Van Sprang H. A., Bekkers M. H. J. Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part II - Boron in Glass // *X-Ray Spectrometry*, 1998, V. 27, P. 37-42.
10. Van Sprang H. A., Bekkers M. H. J. Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part I - Analytical Implications of Using Scattered Tube Lines // *X-Ray Spectrometry*, 1998. V. 27. P. 31-36.
11. Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry / S. Sanchez-Ramos [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B*. 2000. V. 55. P. 1669-1677.
12. Molt K., Schramm R. Determination of light elements in organic liquid matrices by principal component regression in EDXRS using backscattered radiation // *X-Ray Spectrometry*. 1999. V. 28, No. 1. P. 59-63.
13. Калинин Б.Д., Плотноков Р.И., Речинский А.А. Применение рентгеновской спектрометрии для идентификации органических соединений и материалов // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 1. С. 56-63.
14. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1957. 518 с.
15. Atomic form factors, incoherent scattering functions and photon scattering cross sections / J.H. Hubbell [et al.] // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1975. V. 4, No. 3. C. 471-538.

REFERENCES

1. Vereshchagina N.Iu., Danilkin M.I., Spasskii D.A. *Struktura tsentrov svecheniya i zakhvata v legirovannom tetraborate litia* [The structure of the luminescence and capture centers in doped lithium tetraborate]. Moscow: Rossiiskaia akademiia nauk, 2017. 6 p. (in Russian)
2. Auxier, John David II. *The Development of Lithium Tetraborate Compounds for Thermal Neutron Detection*. PhD diss. University of Tennessee, 2013.
3. Glaze F.W., Finn A. N. Routine determination of boron in glass. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1936, vol. 16, pp. 421-429.
4. Nemodruk A.A., Karalova Z.K. *Analiticheskaya khimiia bora* [Analytical chemistry of boron]. Moscow: Nauka, 1964. 282 p. (in Russian).
5. *Instruktsiia NSAM № 174-X. Fotometricheskoe opredelenie bora po reaktsii s AIII-rezortsinom v gornykh porodakh., Khimicheskie metody* [Instruction NSAM No. 174-X, Photometric determination of boron by reaction with AIII-resorcinol in rocks., Chemical methods]. Moscow: VIMS, 1980. 13 p.
6. Venkatesh K., Chhillar S., Kamble G. S., Pandey S. P., Venkatesh M., Kumar S. A., Kumar S., Acharya R., Pujari P. K., Reddy A. V. R. Determination of boron concentration in borosilicate glass, boron carbide and graphite samples by conventional wet-chemical and nuclear analytical methods. *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2014, vol. 302, pp. 1425–1428. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3552-9>
7. Loubser M. *Chemical and physical aspects of Lithium borate fusion: Degree masters of chemistry in the faculty of natural and agricultural sciences*. University of Pretoria. Pretoria, 2009, 148 p.
8. Schuster M., Muller L., Mauser K. E. Straub R. Quantitative x-ray fluorescence analysis of boron in thin films of borophosphosilicate glasses. *Thin Solid Films*, 1988, vol. 157, pp. 325-336. DOI: 10.1016/0040-6090(88)90013-2
9. Van Sprang H. A., Bekkers M. H. J. Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part II - Boron in Glass. *X-Ray Spectrometry*, 1998, vol. 27, pp. 37-42. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199801/02)27:1%3C37::AID-XRS246%3E3.0.CO;2-F
10. Van Sprang H. A., Bekkers M. H. J. Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part I - Analytical Implications of Using Scattered Tube Lines. *X-Ray Spectrometry*, 1998, vol. 27, pp. 31-36. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199801/02)27:1<31::AID-XRS245>3.0.CO;2-%23
11. Sanchez-Ramos S., Bosch-Reig F., Gimeno-Adelantado J.V., Yusa-Marco D.J., Domenech-Carbo A., Berja-Perez J.A. Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B*, 2000, vol. 55, pp. 1669-1677. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00267-6
12. Molt K., Schramm R. Determination of light elements in organic liquid matrices by principal component regression in EDXRS using backscattered radiation. *X-Ray Spectrometry*, 1999, vol. 28, no. 1, pp. 59-63. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199901/02)28:1<59::AID-XRS310>3.0.CO;2-N
13. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Rechinsky A.A. [The using of x-ray spectrometry for identification organic compounds and materials]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 201, vol. 15, no. 1, pp. 56-63 (in Russian).
14. Blohin M.A. *Fizika rentgenovskikh luchej* [X-ray Physics]. Moscow: Gostekhizdat, 1957, 518 p. (in Russian).
15. Hubbell J.H., Veigele Wm.J., Briggs E.A., Brown R.T., Cromer D.T., Howerton R.J. Atomic form factors, incoherent scattering functions and photon scattering cross sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1975, vol. 4, no. 3, pp. 471-538. DOI: 10.1063/1.555523